

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

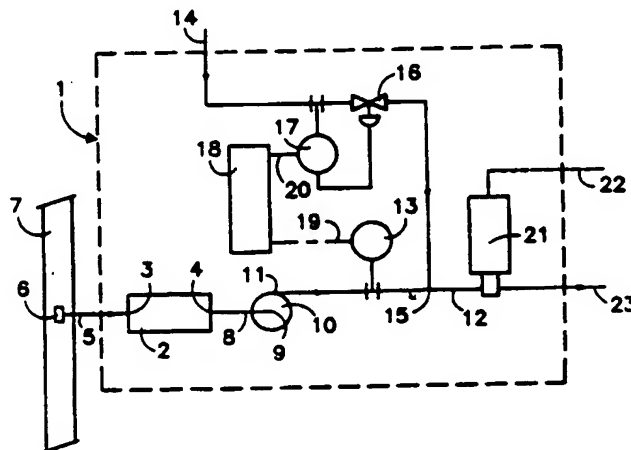
(51) Classification internationale des brevets ⁶ : G01N 1/22, C01B 17/04, G01N 33/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/58950 (43) Date de publication internationale: 18 novembre 1999 (18.11.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01099 (22) Date de dépôt international: 10 mai 1999 (10.05.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/05937 12 mai 1998 (12.05.98) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF EXPLORATION PRODUCTION [FR/FR]; Tour Elf, 2, place de la Coupole, La Défense 6, F-92400 Courbevoie (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): SAVIN-PONCET, Sabine [FR/FR]; Chemin Langles, F-64160 Buros (FR). PEPY, André [FR/FR]; 7, rue Clos Fleuri, F-64230 Lescar (FR). BECOURT, Pierre [FR/FR]; 11 bis, rue René Olivier, F-64320 Bizanos (FR). (74) Mandataire: BOILLLOT, Marc; Elf Exploration Production, Propriété Industrielle, Tour Elf, F-92078 Paris La Défense Cedex (FR).		(81) Etats désignés: CA, JP, NO, US, brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: ANALYZER FOR CONTINUOUSLY MEASURING H₂S CONTAINED IN A GAS AND DEVICE INCLUDING SAME FOR REGULATING THE AIR FLOW RATE INJECTED INTO AN H₂S SULPHUR OXIDATION REACTOR

(54) Titre: ANALYSEUR POUR LA MESURE EN CONTINU DE L'H₂S CONTENU DANS UN GAZ ET DISPOSITIF L'INCLUANT POUR LA REGULATION DU DEBIT D'AIR INJECTE DANS UN REACTEUR D'OXYDATION D'H₂S EN SOUFRE

(57) Abstract

The invention concerns an analyzer comprising (i) a dry process drying module (2), connected, via an inlet (3), to a gas sampling pipe; (ii) a compressor module (10) whereof the suction (9) is connected to an outlet (4) of the module (2) and the delivery (11) is extended by a conduit (12), provided with a primary indicator and/or regulator flowmeter (13); (iii) a diluting system comprising an air supply conduit (14), branch-mounted on the conduit (12) and equipped with a secondary flowmeter (17) regulating the opening of a valve (16) placed on the conduit (14), and a regulating module (18), automatically controlling the flowmeters (13) and (17); and (iv) an H₂S measuring electrochemical sensor (21), mounted on the conduit (12), downstream of the conduit (14). The invention is applicable to H₂S analyzers in a device for regulating air flow equipping an H₂S sulphur oxidation reactor.



(57) Abrégé

L'analyseur comporte (i) un module de séchage à sec (2), connecté, par une entrée (3), à une tubulure (5) d'échantillonnage du gaz, (ii) un module compresseur (10), dont l'aspiration (9) est reliée à une sortie (4) du module (2) et le refoulement (11) est prolongé par un conduit (12), muni d'un débitmètre primaire indicateur et/ou régulateur (13), (iii) un système de dilution comportant un conduit (14) d'amenée d'air, monté en dérivation sur le conduit (12) et équipé d'un débitmètre secondaire régulateur (17) de l'ouverture d'une vanne (16) placée sur le conduit (14), et un module régulateur (18), asservissant les débitmètres (13 et 17), et (iv) un capteur électrochimique (21) de mesure d'H₂S, monté sur le conduit (12), en aval du conduit (14). Application comme analyseur d'H₂S dans un dispositif de régulation de débit d'air équipant un réacteur d'oxydation d'H₂S en soufre.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LJ	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

Analyseur pour la mesure en continu de l'H₂S contenu dans un gaz et dispositif l'incluant pour la régulation du débit d'air injecté dans un réacteur d'oxydation d'H₂S en soufre.

5

L'invention a trait à un analyseur pour la mesure en continu de l'H₂S contenu dans un gaz. Elle se rapporte encore à un dispositif incluant ledit analyseur pour la régulation du débit d'air injecté dans un réacteur d'oxydation d'H₂S en soufre.

10

Pour récupérer l'H₂S présent en faible concentration, notamment concentration inférieure à 5% en volume, dans des gaz de provenances diverses, on fait couramment appel à des procédés mettant en oeuvre une oxydation, notamment oxydation catalytique, de l'H₂S en soufre selon la réaction $\text{H}_2\text{S} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$.

15

Dans de tels procédés d'oxydation, on fait passer le gaz à traiter renfermant l'H₂S en présence d'une quantité contrôlée d'un gaz renfermant de l'oxygène libre, au contact d'un catalyseur d'oxydation sélective de l'H₂S en soufre, ledit contact étant réalisé à des températures soit supérieures au point de rosée du soufre formé, auquel cas le soufre formé est présent à l'état de vapeur dans l'effluent gazeux résultant de la réaction, ou bien à des températures inférieures au point de rosée du soufre formé, auquel cas ledit soufre se dépose sur le catalyseur, ce qui nécessite de régénérer périodiquement le catalyseur chargé de soufre par balayage au moyen d'un gaz non oxydant ayant une température comprise entre 200°C et 500°C. Le gaz renfermant de l'oxygène libre utilisé pour l'oxydation de l'H₂S en soufre est le plus souvent de l'air, mais il peut consister également en oxygène, air enrichi en oxygène ou encore mélanges, en proportions variées, d'oxygène et d'un gaz inerte autre que l'azote. Dans ce qui suit, le terme "air" est utilisé pour désigner ledit gaz renfermant de l'oxygène libre.

25

30

35

La quantité d'air, que l'on associe au gaz à traiter renfermant H₂S, est ajustée en continu en réponse à

une grandeur résultant de la superposition d'une grandeur de prédiction, représentative d'un débit d'air correspondant à une quantité d'oxygène proportionnelle à la
5 quantité d' H_2S présente dans le gaz à traiter et injectée dans le réacteur d'oxydation, et d'une grandeur de correction (grandeur de contre-réaction), représentative d'un débit d'air correctif pour ramener à une valeur de consigne donnée la teneur de l' H_2S présent dans l'effluent
10 gazeux issu de l'oxydation.

On met en oeuvre l'oxydation dans un réacteur présentant une extrémité amont et une extrémité aval, avantageusement séparées par un lit d'un catalyseur d'oxydation sélective de l' H_2S en soufre, ladite extrémité
15 amont étant équipée d'un premier conduit et d'un second conduit pour l'injection, respectivement, du gaz à traiter et d'air dans le réacteur et ladite extrémité aval étant équipée d'un conduit de sortie pour les gaz pour l'évacuation de l'effluent gazeux résultant de l'oxydation,
20 et l'on assure l'ajustement du débit d'air injecté dans le réacteur d'oxydation à l'aide d'un dispositif de régulation associant (i) un ensemble de prédiction, qui comporte un calculateur de prédiction recevant un signal d'un débitmètre et un signal fourni par un premier analyseur de
25 teneur en H_2S , montés sur le premier conduit à l'extrémité amont du réacteur d'oxydation, et élaborant, à partir desdits signaux, un signal représentatif d'un débit d'air correspondant à une quantité d'oxygène proportionnelle à la teneur en H_2S entrant dans le réacteur d'oxydation, (ii) un
30 ensemble de contre-réaction, qui comporte un calculateur de correction recevant un signal fourni par un second analyseur de teneur en H_2S , monté sur le conduit de sortie du réacteur d'oxydation, et élaborant, à partir dudit signal, un signal représentatif d'un débit d'air correctif
35 pour ramener à une valeur de consigne donnée la teneur de l' H_2S présent dans l'effluent gazeux passant dans ledit conduit de sortie, et (iii) un régulateur de débit recevant les signaux élaborés par les calculateurs de prédiction et de correction et le signal délivré par un débitmètre, monté

sur le conduit d'injection d'air à l'extrémité amont du réacteur d'oxydation, et appliquant à une vanne à ouverture réglable, montée sur ledit conduit d'injection d'air en aval du débitmètre, un signal de commande de l'ajustement de l'ouverture de ladite vanne, ledit signal de commande étant la résultante des signaux élaborés par les calculateurs de prédiction et de correction.

Les analyseurs, qui sont montés respectivement sur le conduit d'injection du gaz à traiter dans le réacteur d'oxydation et sur le conduit de sortie dudit réacteur, peuvent être, par exemple, des ensembles d'analyse par chromatographie en phase gazeuse (US-A-3026184 et FR-A-2118365), des ensembles d'analyse par spectrométrie différentielle (FR-A-2420754) ou encore des ensembles d'analyse par absorption dans l'infrarouge après transformation sélective de l' H_2S en SO_2 .

Les analyseurs des types précités, utilisés pour la mesure de la teneur en H_2S dans des gaz renfermant ce composé, ne délivrent pas toujours des signaux continus ou n'offrent pas toujours une sensibilité ou une fiabilité adéquates, de même qu'une simplicité de mise en oeuvre satisfaisante.

Selon l'invention, on propose un analyseur pour la mesure en continu de la teneur en H_2S d'un gaz en renfermant, qui possède une grande sensibilité et dont la réponse ne présente pas de dérive significative dans le temps.

L'analyseur selon l'invention, pour la mesure en continu de la teneur en H_2S d'un échantillon de gaz en renfermant, se caractérise en ce qu'il comporte

- un module de séchage à sec de l'échantillon de gaz comportant une entrée, connectée à une tubulure de prélèvement et d'injection dudit échantillon, et une sortie pour l'échantillon séché,

- un module compresseur présentant un orifice d'aspiration, relié par un conduit à la sortie du module de séchage, et un orifice de refoulement, prolongé par un conduit de circulation de l'échantillon comprimé, ledit

conduit étant équipé d'un débitmètre primaire indicateur et/ou régulateur,

- un système de dilution de l'échantillon comprimé
5 comportant un conduit d'amenée d'air, qui est monté en dérivation sur le conduit de circulation de l'échantillon comprimé, en aval du débitmètre primaire, et qui est équipé d'un débitmètre secondaire régulateur ajustant le degré d'ouverture d'une vanne à ouverture réglable montée
10 sur le conduit d'amenée d'air en aval du débitmètre secondaire, et un module régulateur, connecté à chacun des débitmètres primaire et secondaire et asservissant le débitmètre secondaire au débitmètre primaire, et

- un capteur électrochimique de mesure d'H₂S, qui
15 est monté sur le conduit de circulation de l'échantillon comprimé, en aval du conduit d'amenée d'air, et délivre un signal proportionnel à la concentration en H₂S dudit échantillon.

Avantageusement, la tubulure de prélèvement et
20 d'injection de l'échantillon de gaz, connectée à l'entrée du module de séchage à sec, peut être munie, à son extrémité la plus éloignée de ladite entrée, d'un filtre primaire. Eventuellement, un filtre plus fin peut équiper l'autre extrémité de ladite tubulure, située du côté dudit
25 module. Si besoin est, cette tubulure peut être entourée d'une gaine équipée de moyens de maintien en température par exemple par chauffage électrique ou par circulation d'un fluide caloporteur.

Le module de séchage à sec de l'échantillon de gaz
30 peut consister, en particulier, en un sécheur par membranes de perméation tel que le sécheur "SEC" commercialisé par la société Environnement SA.

Le module compresseur peut être choisi parmi les divers compresseurs miniaturisés ayant les
35 performances requises. Conviennent en particulier les compresseurs à membrane.

Le débitmètre primaire indicateur et/ou régulateur, monté sur le conduit de circulation de l'échantillon comprimé, de même que le débitmètre secondaire régulateur

monté sur le conduit d'amenée d'air, sont en particulier des débitmètres massiques. Dans ce cas, le module régulateur, qui leur est associé, est un module régulateur
5 massique.

Le capteur électrochimique de mesure de la concentration d' H_2S est du type transducteur électrochimique de mesure de la pression partielle du composé mesuré. Ce capteur comporte une cellule de mesure,
10 qui contient un électrolyte liquide, dans lequel plongent une électrode de mesure, une électrode de comparaison et une électrode de référence, et qui est séparée, par une membrane, de l'espace de passage de l'échantillon de gaz sur lequel on fait la mesure. Une tension électrique
15 constante est maintenue entre l'électrode de mesure et l'électrode de référence. L'échantillon de gaz renfermant le composé à mesurer, dans le cas présent H_2S , diffuse au travers de la membrane dans l'électrolyte liquide. La tension électrique précitée, l'électrolyte et le matériau
20 des électrodes sont choisis de telle sorte que le composé, dont la concentration est à déterminer, soit transformé électrochimiquement au niveau de l'électrode de mesure et qu'un courant électrique d'intensité proportionnelle à la concentration dudit composé traverse la cellule de mesure.
25 Une réaction électrochimique se produit en même temps, au niveau de l'électrode de comparaison, avec l'oxygène de l'air de dilution. Un tel capteur délivre un signal électrique d'intensité proportionnelle à la concentration du composé à mesurer, ici H_2S , présent dans l'échantillon
30 de gaz passant au contact du capteur. Comme exemple de capteur électrochimique utilisable dans l'analyseur selon l'invention, on peut citer le capteur commercialisé par la société Dräger sous le nom ''Polytron H_2S ''.

L'analyseur selon l'invention, qui permet de
35 déterminer la concentration de l' H_2S contenu, en quantité plus ou moins grande, dans un gaz, est tout particulièrement utilisable comme analyseur d' H_2S dans un dispositif de régulation de débit d'air équipant un réacteur d'oxydation d' H_2S en soufre. Plus spécialement,

l'analyseur selon l'invention est utilisable pour constituer l'analyseur d'un ensemble de contre-réaction et même l'analyseur d'un ensemble de prédiction du dispositif de régulation ayant la structure définie précédemment, pour réguler le débit d'air injecté dans un réacteur d'oxydation d' H_2S en soufre.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description donnée ci-après de l'une de ses formes de réalisation, faite en référence aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 donne une représentation schématique d'un analyseur selon l'invention, et

- la figure 2 montre schématiquement un réacteur d'oxydation d' H_2S en soufre équipé d'un dispositif de régulation du débit d'air injecté dans le réacteur, ledit dispositif incluant un analyseur tel que représenté sur la figure 1.

En se référant à la figure 1, l'analyseur 1 représenté comporte un sécheur par membrane de perméation 2 constituant un module de séchage à sec, ledit sécheur présentant une entrée 3 et une sortie 4. L'entrée 3 du sécheur est connectée à une tubulure 5 de prélèvement et d'injection d'échantillon de gaz. L'extrémité de ladite tubulure, qui est la plus éloignée de l'entrée du sécheur, est pourvue d'un filtre primaire 6, à savoir filtre en matériau fritté et notamment en céramique, retenant les particules solides de taille supérieure, par exemple, à 20 μm , et pénètre dans la conduite 7, dans laquelle passe le gaz à échantillonner pour l'analyse. A son extrémité connectée à l'entrée du sécheur 2, la tubulure 5 est munie d'un filtre fin, non représenté, retenant les particules solides de taille supérieure à 0,3 μm , par exemple

La sortie 4 du sécheur 2 est reliée, par un conduit 8, à l'aspiration 9 d'un compresseur à membrane 10 formant module de compression. Ledit compresseur présente un orifice de refoulement 11, qui est prolongé par un conduit 12 de circulation de gaz sur lequel est monté un débitmètre massique primaire 13 indicateur et/ou régulateur.

Un conduit 14 d'amenée d'air est monté en dérivation sur le conduit de circulation 12, en un point 15 de ce dernier situé en aval du débitmètre 13, ledit conduit 14 étant muni d'une vanne 16, à degré d'ouverture réglable, et d'un débitmètre massique secondaire régulateur 17 situé en amont de la vanne 16 et assurant l'ajustement du degré d'ouverture de cette dernière. Un module régulateur massique 18 reçoit, par une liaison électrique 19, le signal délivré par le débitmètre primaire 13 et envoie, par une liaison électrique 20, un signal au débitmètre secondaire 17 pour asservir ledit débitmètre secondaire 17 au débitmètre primaire 13. L'ensemble formé du conduit 14 d'amenée d'air avec sa vanne 16 et le débitmètre secondaire 17 et du module régulateur massique 18 constitue un système de dilution pour le contenu du conduit 12.

Un capteur électrochimique 21 de mesure de concentration d' H_2S est monté sur le conduit de circulation 12, en aval du point de jonction 15 dudit conduit avec le conduit 14 d'amenée d'air, ledit capteur délivrant, par un conducteur électrique 22, un signal proportionnel à la concentration en H_2S mesurée.

La partie de la tubulure 5, munie du filtre 6, et la partie 23 du conduit 12 située en aval du capteur 21 forment, respectivement, l'entrée de l'analyseur pour l'échantillon gazeux à analyser et la sortie de l'analyseur pour ledit échantillon gazeux, tandis que le conducteur 22 constitue la sortie de mesure de l'analyseur.

En se référant à la figure 2, un réacteur d'oxydation d' H_2S en soufre 30 présente une extrémité amont 31 et une extrémité aval 32 séparées par un lit 33 d'un catalyseur d'oxydation sélective de l' H_2S en soufre, ladite extrémité amont étant équipée d'un premier conduit 34 et d'un second conduit 35 pour l'injection, respectivement, d'un gaz à traiter renfermant H_2S et d'air dans le réacteur et ladite extrémité aval étant équipée d'un conduit 36 de sortie pour les gaz pour l'évacuation de l'effluent gazeux résultant de l'oxydation.

Le réacteur d'oxydation est équipé d'un dispositif de régulation du débit d'air injecté dans le réacteur d'oxydation, ledit dispositif de régulation associant un
5 ensemble de prédiction, un ensemble de contre-réaction et un régulateur de débit d'air.

L'ensemble de prédiction comporte un calculateur de prédiction 37, qui reçoit un signal 38 d'un débitmètre 39 et un signal 40 fourni par un premier analyseur 41 de
10 teneur en H_2S montés sur le premier conduit 34 situé à l'extrémité amont du réacteur d'oxydation 30, et qui élabore, à partir desdits signaux, un signal 42 représentatif d'un débit d'air correspondant à une quantité d'oxygène proportionnelle à la quantité d' H_2S entrant dans
15 le réacteur d'oxydation.

L'ensemble de contre-réaction comporte un calculateur de correction 43, qui reçoit un signal 22 fourni par un second analyseur 1 de teneur en H_2S , monté sur le conduit de sortie 36 du réacteur d'oxydation, et qui
20 élabore, à partir dudit signal 22, un signal 44 représentatif d'un débit d'air correctif pour ramener à une valeur de consigne donnée la teneur de l' H_2S présent dans l'effluent gazeux passant dans ledit conduit de sortie.

Le régulateur de débit 45 reçoit les signaux 42 et
25 44 élaborés respectivement par les calculateurs de prédiction 37 et de correction 43 et le signal 46 délivré par un débitmètre 47, monté sur le conduit d'injection d'air à l'extrémité amont du réacteur d'oxydation, et applique à une vanne 48 à ouverture réglable, montée sur
30 ledit conduit d'injection d'air en aval du débitmètre 47, un signal de commande 49 de l'ajustement de l'ouverture de ladite vanne, ledit signal de commande étant la résultante des signaux 42 et 44 élaborés respectivement par les calculateurs de prédiction 37 et de correction 43.

35 L'analyseur 1 de teneur en H_2S , monté sur le conduit de sortie 36 du réacteur d'oxydation, est un analyseur ayant la structure de l'analyseur décrit plus haut en référence à la figure 1. L'analyseur 41 de teneur en H_2S , monté sur le premier conduit 34 situé à l'extrémité

amont du réacteur d'oxydation 30, peut être un analyseur similaire à l'analyseur 1 ou consister en un analyseur d'un autre type, par exemple analyseur par absorption dans l'infrarouge, après transformation sélective de l' H_2S en SO_2 , analyseur par chromatographie en phase gazeuse ou encore analyseur par spectrométrie différentielle.

L'analyseur selon l'invention et le dispositif de régulation l'incluant, qui sont décrits ci-dessus, fonctionnent comme indiqué ci-après.

Un échantillon du gaz à analyser renfermant H_2S est prélevé dans le conduit de sortie 36 du réacteur d'oxydation 30, qui correspond à la conduite 7 représentée sur la figure 1, par la tubulure 5, à travers le filtre 6, et ledit échantillon est injecté, par ladite tubulure maintenue par chauffage électrique à une température d'environ $135^{\circ}C$, dans le sécheur 2 par membrane de perméation, dans lequel la vapeur d'eau contenue dans l'échantillon est éliminée quasi complètement.

L'échantillon de gaz sec est aspiré et comprimé dans le compresseur à membrane 10 pour être ensuite dirigé dans le conduit de circulation 12, dans lequel, après passage dans le débitmètre massique primaire 13, il est dilué par injection d'air arrivant par le conduit 14 avec un débit massique, qui est asservi, par action du module régulateur 18 agissant sur le débitmètre secondaire régulateur 17 ajustant le degré d'ouverture de la vanne 16, au débit massique de l'échantillon mesuré par le débitmètre 13. Le débit d'air de dilution est choisi de telle sorte que la teneur en H_2S de l'échantillon dilué se trouve dans la plage de concentrations autorisée pour le capteur. L'échantillon gazeux dilué passe ensuite au contact du capteur électrochimique 21 pour la mesure de la concentration en H_2S dudit échantillon, après quoi l'échantillon dilué est dirigé vers une torche, non représentée, pour être brûlé. Le capteur 21 délivre un signal électrique 22 proportionnel à la teneur en H_2S de l'échantillon analysé.

Le calculateur de prédiction 37 reçoit, du débitmètre 39, un signal 38 représentatif du débit de gaz renfermant H_2S injecté dans le réacteur d'oxydation 30 et, de l'analyseur 41, un signal 40 représentatif de la teneur en H_2S dudit gaz et, à partir de ces signaux il élabore un signal 42 représentatif d'un débit d'air correspondant à une quantité d'oxygène proportionnelle à la quantité d' H_2S entrant dans le réacteur d'oxydation. Le coefficient de proportionnalité correspond, en particulier, au rapport molaire $O_2:H_2S$ choisi pour mettre en oeuvre l'oxydation de l' H_2S , ledit rapport pouvant aller, par exemple, de 0,5 à 10 et plus particulièrement de 0,5 à 4. Avantagement, on peut faire croître progressivement le coefficient de proportionnalité au cours de l'étape d'oxydation, par exemple depuis la valeur 0,5 à la valeur 4, pour éviter une désactivation progressive du catalyseur durant ladite étape.

Le calculateur de correction 43 reçoit, de l'analyseur 1, un signal 22 représentatif de la teneur en H_2S de l'effluent gazeux sortant, par le conduit de sortie 36, du réacteur d'oxydation 30 et, à partir dudit signal, il élabore un signal représentatif d'un débit d'air correctif pour ramener à une valeur de consigne donnée la teneur de l' H_2S présent dans l'effluent gazeux passant dans ledit conduit de sortie.

Le régulateur de débit 45 reçoit les signaux 42 et 44 élaborés respectivement par les calculateurs de prédiction 37 et de correction 43 et le signal 46 délivré par le débitmètre 47, monté sur le conduit 35 d'injection d'air à l'extrémité amont du réacteur d'oxydation 30, et, à partir desdits signaux, il élabore un signal de commande 49, qu'il applique à la vanne 48 à ouverture réglable, montée sur ledit conduit 35 d'injection d'air en aval du débitmètre 47, pour ajuster l'ouverture de ladite vanne, ledit signal de commande 49 étant la résultante des signaux 42 et 44 élaborés respectivement par les calculateurs de prédiction 37 et de correction 43

Dans une variante de mise en oeuvre, le conduit 34 amenant le gaz renfermant H_2S au réacteur d'oxydation, est le conduit de sortie d'un réacteur d'hydrogénation et/ou d'hydrolyse, dans lequel un gaz résiduaire d'usine à soufre est traité pour transformer en H_2S tous les composés soufrés qu'il contient. Dans ce cas, au lieu d'être placé sur ledit conduit 34, le débitmètre 39 peut être monté sur le conduit d'amenée du gaz résiduaire d'usine à soufre au réacteur d'hydrogénation et/ou d'hydrolyse.

REVENDICATIONS

1 - Analyseur pour la mesure en continu de la teneur en H_2S d'un échantillon de gaz en renfermant
5 caractérisé en ce qu'il comporte

- un module de séchage à sec (2) de l'échantillon de gaz comportant une entrée (3), connectée à une tubulure (5) de prélèvement et d'injection dudit échantillon, et une sortie (4) pour l'échantillon séché,

10 - un module compresseur (10) présentant un orifice d'aspiration (9), relié par un conduit (8) à la sortie du module de séchage, et un orifice de refoulement (11), prolongé par un conduit (12) de circulation de l'échantillon comprimé, ledit conduit étant équipé d'un
15 débitmètre primaire (13) indicateur et/ou régulateur,

- un système de dilution de l'échantillon comprimé comportant un conduit (14) d'amenée d'air, qui est monté en dérivation sur le conduit (12) de circulation de l'échantillon comprimé, en aval du débitmètre primaire, et
20 qui est équipé d'un débitmètre secondaire régulateur (17) ajustant le degré d'ouverture d'une vanne (16) à ouverture réglable montée sur le conduit d'amenée d'air en aval du débitmètre secondaire, et un module régulateur (18), connecté à chacun des débitmètres primaire et secondaire et
25 asservissant le débitmètre secondaire au débitmètre primaire et

- un capteur électrochimique (21) de mesure d' H_2S , qui est monté sur le conduit (12) de circulation de l'échantillon comprimé, en aval du conduit (14) d'amenée d'air, et délivre un signal (22) proportionnel à la
30 concentration en H_2S dudit échantillon.

2 - Analyseur selon la revendication 1, caractérisé en ce que la tubulure (5) de prélèvement et d'injection de l'échantillon de gaz, connectée à l'entrée du module (2) de
35 séchage à sec, est munie, à son extrémité la plus éloignée de ladite entrée, d'un filtre primaire (6).

3 - Analyseur selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'extrémité de ladite tubulure (5), située du côté du module (2) de séchage à sec, est équipée d'un
5 filtre fin.

4 - Analyseur selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la tubulure (5) de prélèvement et d'injection de l'échantillon de gaz est entourée d'une gaine équipée de moyens de maintien en température, notamment, par chauffage électrique ou par circulation d'un
10 fluide caloporteur.

5 - Analyseur selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le module (2) de séchage à sec de l'échantillon de gaz consiste en un sécheur par membranes
15 de perméation.

6 - Analyseur selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le module compresseur (10) est un compresseur à membrane.

7 - Analyseur selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le débitmètre primaire (13), monté sur le conduit (12) de circulation de l'échantillon comprimé, de même que le débitmètre secondaire (17), monté sur le conduit (14) d'amenée d'air, sont des débitmètres
20 massiques.

8 - Analyseur selon la revendication 7, caractérisé en ce que le module régulateur (18), associé au débitmètre primaire (13) et au débitmètre secondaire (17), est un module régulateur massique.

9 - Analyseur selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il est intégré, comme analyseur d'H₂S, dans un dispositif de régulation du débit d'air injecté dans un réacteur d'oxydation d'H₂S en soufre
30

10 - Dispositif de régulation du débit d'air injecté dans un réacteur (30) d'oxydation d'H₂S en soufre présentant une extrémité amont (31) et une extrémité aval (32), ladite extrémité amont étant équipée d'un premier conduit (34) et d'un second conduit (35) pour l'injection,
35

respectivement, du gaz à traiter et d'air dans le réacteur et ladite extrémité aval étant équipée d'un conduit (36) de sortie pour les gaz pour l'évacuation de l'effluent gazeux résultant de l'oxydation, lequel dispositif de régulation est du type comportant (i) un ensemble de prédiction, qui comporte un calculateur de prédiction (37) recevant un signal (38) d'un débitmètre (39) et un signal (40) fourni par un premier analyseur (41) de teneur en H_2S , montés sur le premier conduit (34) à l'extrémité amont du réacteur d'oxydation, et élaborant, à partir desdits signaux, un signal (42) représentatif d'un débit d'air correspondant à une quantité d'oxygène proportionnelle à la teneur en H_2S entrant dans le réacteur (30) d'oxydation, (ii) un ensemble de contre-réaction, qui comporte un calculateur de correction (43) recevant un signal (22) fourni par un second analyseur (1) de teneur en H_2S , monté sur le conduit (36) de sortie du réacteur d'oxydation, et élaborant, à partir dudit signal, un signal (44) représentatif d'un débit d'air correctif pour ramener à une valeur de consigne donnée la teneur de l' H_2S présent dans l'effluent gazeux passant dans ledit conduit de sortie, et (iii) un régulateur de débit (45) recevant les signaux (42, 44) élaborés par les calculateurs de prédiction (37) et de correction (43) et le signal (46) délivré par un débitmètre (47), monté sur le conduit (35) d'injection d'air à l'extrémité amont du réacteur d'oxydation, et appliquant à une vanne (48) à ouverture réglable, montée sur ledit conduit (35) d'injection d'air en aval du débitmètre (47), un signal (46) de commande de l'ajustement de l'ouverture de ladite vanne, ledit signal de commande étant la résultante des signaux élaborés par les calculateurs de prédiction et de correction, et il se caractérise en ce qu'au moins l'analyseur (1) de teneur en H_2S , monté sur le conduit (36) de sortie du réacteur (30) d'oxydation et

associé au calculateur de correction (43), est un analyseur selon l'une des revendications 1 à 8.

11 - Dispositif de régulation selon la
5 revendication 10, caractérisé en ce que le calculateur de prédiction (37) applique un coefficient de proportionnalité entre quantité molaire d'oxygène et quantité molaire d'H₂S allant de 0,5 à 10 et plus particulièrement de 0,5 à 4.

12 - Dispositif de régulation selon la
10 revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que le calculateur de prédiction (37) applique un coefficient de proportionnalité entre quantité molaire d'oxygène et quantité molaire d'H₂S, qui croît progressivement au cours de l'étape d'oxydation.

13 - Dispositif de régulation selon l'une des
15 revendications 10 à 12, caractérisé en ce que l'analyseur (41) de teneur en H₂S, monté sur le premier conduit (34) à l'extrémité amont du réacteur (30) d'oxydation, est également un analyseur selon l'une des revendications 1 à
20 8.

14 - Dispositif de régulation selon l'une des
revendications 10 à 13, caractérisé en ce que le conduit (34), amenant le gaz renfermant H₂S au réacteur d'oxydation, est le conduit de sortie d'un réacteur
25 d'hydrogénation et/ou d'hydrolyse, dans lequel un gaz résiduaire d'usine à soufre est traité pour transformer en H₂S tous les composés soufrés qu'il contient et en ce que le débitmètre (39), qui est connecté au calculateur de prédiction (37), est monté sur le conduit d'amenée du gaz
30 résiduaire d'usine à soufre au réacteur d'hydrogénation et/ou d'hydrolyse..

1/1

FIG. 1

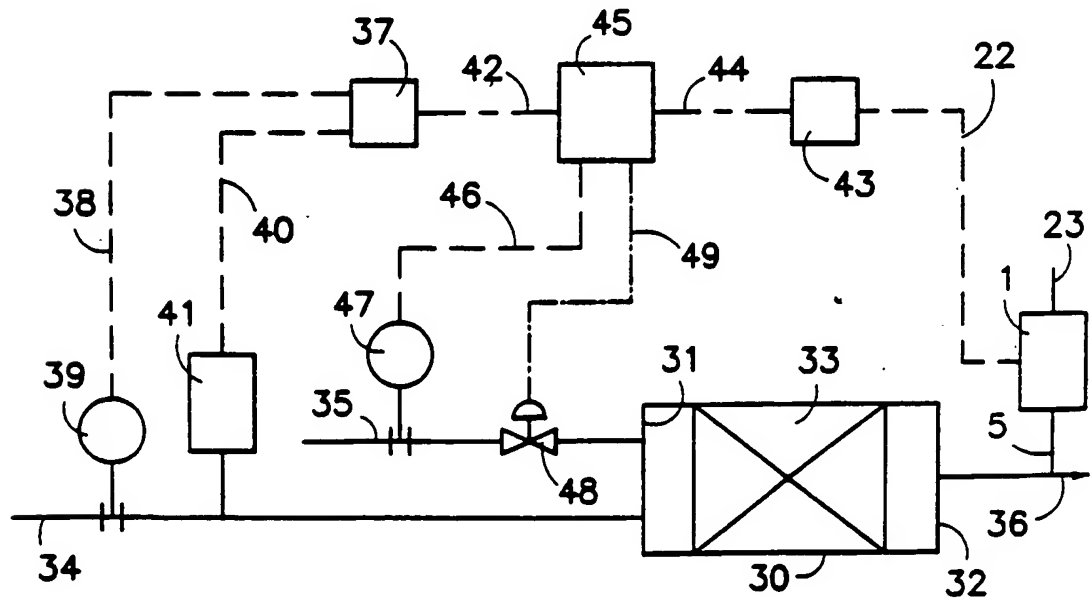
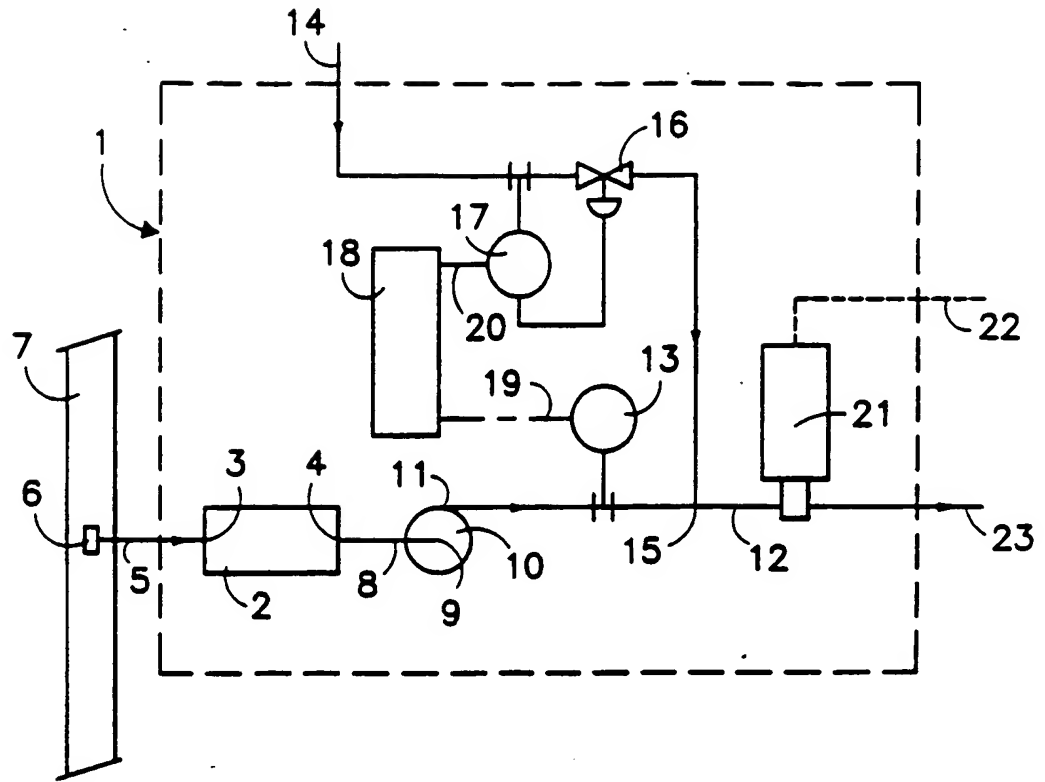


FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.
PCT/FR 99/01099

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 G01N1/22 C01B17/04 G01N33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 G01N C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 637 809 A (MYERS RICHARD ET AL) 10 June 1997 (1997-06-10) column 2, line 26 - column 8, line 39; figures 1-4	1-4
A	FR 2 118 365 A (AQUITAINE PETROLE) 28 July 1972 (1972-07-28) cited in the application page 5, line 29 - page 8, line 14; claim 8	1,9,10
A	US 5 473 951 A (TOMLIN ROBERT L) 12 December 1995 (1995-12-12) column 3, line 55 - column 6, line 22	1
A	EP 0 670 490 A (TESTO GMBH & CO) 6 September 1995 (1995-09-06) claim 11	1
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 August 1999

Date of mailing of the international search report

10/08/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brison, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. J. Appl. No.
PCT/FR 99/01099

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 295 173 A (ELF AQUITAINE) 14 December 1988 (1988-12-14) page 3, line 53 - page 4, line 28 ----	1, 10
A	US 4 101 282 A (RIRIE OTIS E) 18 July 1978 (1978-07-18) column 1, line 11-41 ----	1
A	US 4 402 910 A (SMITH ROBERT F ET AL) 6 September 1983 (1983-09-06) column 2, line 41 - column 3, line 11 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

(Indicate International Application No.)
PCT/FR 99/01099

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5637809 A	10-06-1997	US 5458010 A US 5297432 A AU 665446 B AU 4438093 A CA 2101563 A EP 0638796 A	17-10-1995 29-03-1994 04-01-1996 02-03-1995 30-01-1995 15-02-1995
FR 2118365 A	28-07-1972	BE 776877 A CA 965580 A DE 2162562 A GB 1327187 A IT 944050 B LU 64468 A NL 7117438 A US 3933992 A US RE28864 E	17-04-1972 08-04-1975 13-07-1972 15-08-1973 20-04-1973 20-06-1972 20-06-1972 20-01-1976 15-06-1976
US 5473951 A	12-12-1995	NONE	
EP 0670490 A	06-09-1995	DE 4407345 A JP 7306127 A US 5569838 A	07-09-1995 21-11-1995 29-10-1996
EP 0295173 A	14-12-1988	FR 2616241 A CA 1311344 A DE 3869668 A JP 1007942 A NO 173906 C US 4905160 A	09-12-1988 15-12-1992 07-05-1992 11-01-1989 16-02-1994 27-02-1990
US 4101282 A	18-07-1978	CA 1079541 A	17-06-1980
US 4402910 A	06-09-1983	US 4355997 A	26-10-1982

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Doc. Je Internationale No
PCT/FR 99/01099

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 G01N1/22 C01B17/04 G01N33/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 G01N C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 637 809 A (MYERS RICHARD ET AL) 10 juin 1997 (1997-06-10) colonne 2, ligne 26 - colonne 8, ligne 39; figures 1-4	1-4
A	FR 2 118 365 A (AQUITAINE PETROLE) 28 juillet 1972 (1972-07-28) cité dans la demande page 5, ligne 29 - page 8, ligne 14; revendication 8	1, 9, 10
A	US 5 473 951 A (TOMLIN ROBERT L) 12 décembre 1995 (1995-12-12) colonne 3, ligne 55 - colonne 6, ligne 22	1
A	EP 0 670 490 A (TESTO GMBH & CO) 6 septembre 1995 (1995-09-06) revendication 11	1
	--- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 août 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10/08/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Brison, O

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Don le Internationale No
PCT/FR 99/01099

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 295 173 A (ELF AQUITAINE) 14 décembre 1988 (1988-12-14) page 3, ligne 53 - page 4, ligne 28 ----	1,10
A	US 4 101 282 A (RIRIE OTIS E) 18 juillet 1978 (1978-07-18) colonne 1, ligne 11-41 ----	1
A	US 4 402 910 A (SMITH ROBERT F ET AL) 6 septembre 1983 (1983-09-06) colonne 2, ligne 41 - colonne 3, ligne 11 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Des. de l'internationale No

PCT/FR 99/01099

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5637809 A	10-06-1997	US 5458010 A	17-10-1995
		US 5297432 A	29-03-1994
		AU 665446 B	04-01-1996
		AU 4438093 A	02-03-1995
		CA 2101563 A	30-01-1995
		EP 0638796 A	15-02-1995
FR 2118365 A	28-07-1972	BE 776877 A	17-04-1972
		CA 965580 A	08-04-1975
		DE 2162562 A	13-07-1972
		GB 1327187 A	15-08-1973
		IT 944050 B	20-04-1973
		LU 64468 A	20-06-1972
		NL 7117438 A	20-06-1972
		US 3933992 A	20-01-1976
		US RE28864 E	15-06-1976
US 5473951 A	12-12-1995	AUCUN	
EP 0670490 A	06-09-1995	DE 4407345 A	07-09-1995
		JP 7306127 A	21-11-1995
		US 5569838 A	29-10-1996
EP 0295173 A	14-12-1988	FR 2616241 A	09-12-1988
		CA 1311344 A	15-12-1992
		DE 3869668 A	07-05-1992
		JP 1007942 A	11-01-1989
		NO 173906 C	16-02-1994
		US 4905160 A	27-02-1990
US 4101282 A	18-07-1978	CA 1079541 A	17-06-1980
US 4402910 A	06-09-1983	US 4355997 A	26-10-1982